

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-031231

(43)Date of publication of application : 02.02.1996

(51)Int.Cl.

H01B 1/24  
B29D 31/00  
// B29K101:10  
B29K507:04

(21)Application number : 06-166782

(71)Applicant : SHIN ETSU POLYMER CO LTD

(22)Date of filing : 19.07.1994

(72)Inventor : HIRUMA NOBUYUKI  
TAKANASHI HIROSHI  
NOGAMI TAKASHI

## (54) CONDUCTIVE MOLD

## (57)Abstract:

PURPOSE: To raise the conductivity without marring the mold processability by specifying the cavity rate of an obtained mold using ketchen black and right globular graphite particles being burned at specified temperature for conductive fillers.

CONSTITUTION: 50-100 pts.wt. of ketchen black and 150 or more pts.wt. of right globular graphite particles being baked at 1500° C or over are mixed to 100 pts.wt. of thermoplastic resin or thermosetting resin. This mixture is made into a molded item, where the cavity rate is 5% or under, preferably, 3% or under and the ratio of volume resistivity value in Z direction to that in X-Y direction of the itself is 2 or under, by press molding or the like. Hereby, a molded item, where the conductivity and the mechanical strength such as shock strength and flexural strength is balanced, can be obtained.

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-31231

(43)公開日 平成8年(1996)2月2日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号 庁内整理番号

F I

技術表示箇所

H 01 B 1/24

Z

B 29 D 31/00

2126-4F

// B 29 K 101:10

507:04

審査請求 未請求 請求項の数1 O L (全 6 頁)

(21)出願番号 特願平6-166782

(22)出願日 平成6年(1994)7月19日

(71)出願人 000190116

信越ポリマー株式会社

東京都中央区日本橋本町4丁目3番5号

(72)発明者 星間 信幸

埼玉県大宮市吉野町1丁目406番地1 信  
越ポリマー株式会社商品研究所内

(72)発明者 高梨 浩

埼玉県大宮市吉野町1丁目406番地1 信  
越ポリマー株式会社商品研究所内

(72)発明者 野上 隆

埼玉県大宮市吉野町1丁目406番地1 信  
越ポリマー株式会社商品研究所内

(74)代理人 弁理士 山本 亮一 (外1名)

(54)【発明の名称】 導電性成形品

(57)【要約】 (修正有)

【目的】成形品内部の空隙を減少させて、燃料電池の組立時にも破損しにくい導電性成形品を提供する。

【構成】この導電性成形品は、熱可塑性樹脂または熱硬化性樹脂100重量部に、導電性フィラーとしてケッチャンブラック50～100重量部と、1500℃以上で焼成された真球状黒鉛粒子150重量部以上を配合して得られた、空隙率が5%以下で、成形体のX-Y方向の体積固有抵抗値に対するZ方向の体積固有抵抗値の比の値が2以下のものである。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】熱可塑性樹脂または熱硬化性樹脂100重量部に、導電性フィラーとしてケッテンブラック50～100重量部と、1500℃以上で焼成された真球状黒鉛粒子150重量部以上を配合して得られた、空隙率が5%以下で、成形体のX-Y方向の体積固有抵抗値に対するZ方向の体積固有抵抗値の比の値が2以下であることを特徴とする導電性成形品。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は燃料電池用セパレータ、コネクタ用導電材、押しボタンスイッチ用可動接点、IC用帯電防止性トレー等として有用な導電性成形品に関する。

## 【0002】

【従来の技術】燃料電池は化石エネルギーを用いて高効率、低公害に発電する電気化学システムである。燃料電池にはリン酸型燃料電池（以下、P A F Cとする）、固体酸化物型燃料電池、固体高分子電解質型燃料電池（以下、P E F Cとする）、溶融炭酸塩型燃料電池、アルカリ型燃料電池といった各種の方式のものがある。現在、上記の各種燃料電池が検討・実用化されているが、その中でP A F CおよびP E F Cではセパレータなどの導電性成形品（以下、成形品とする）が使用されている。セパレータは単位セルを積層する場合に不可欠なもので、これには一方の面に水素ガス、他方の面に酸素および水蒸気の流路が設けられている溝付きセパレータ方式と、表面に溝のない平板型セパレータ方式との2種類が存在する。

【0003】ところで、セパレータは $10^{-1} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下の導電性を必要とし、また酸化等の化学的腐食に耐えなければならず、さらに耐加水分解性、耐熱水性なども要求されることから、グラッシーカーボン板と呼ばれる焼成物が一般に使用されている。グラッシーカーボン板はフェノール樹脂、ポリイミド樹脂、エポキシ樹脂、フラン樹脂等を原料として硬化反応させた板状成形品を不活性雰囲気中で焼成させて得られたものである。しかし、グラッシーカーボン板は圧縮応力が弱いため、例えば、燃料電池の組立時にボルトで締めつけて固定したりする際に破損しやすいという欠点がある。また弾力性が全くないため、電極との合わせ面からの水素ガスや酸素ガスの漏れを防止することができず、そのために $10 \mu\text{m}$ レベルの平滑度が要求されている。さらにグラッシーカーボン板は製造に当たって原料の配合→成形→硬化→焼成→機械\*

$$\text{空隙率} (\%) = [1 - (\text{成形品かさ比重値} / \text{理論比重値})] \times 100 \cdots (1)$$

【0006】以下、本発明を詳細に説明する。本発明で適用される樹脂は熱可塑性樹脂または熱硬化性樹脂が好ましく、P A F C用のセパレータでは連続使用温度が最高220℃程度となるため、これを満足する耐熱性が必要とされ、また気体不透過性、耐加水分解性、耐熱水性、

\*加工→検査といった多くの成形・加工工程を必要とするため、非常に高価なものとなってしまい燃料電池のコストアップの原因となっていた。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】これらの問題を解決するために、樹脂にカーボンフィラーを配合した樹脂製導電板が検討されているが、導電性、とくに成形品のX-Y方向の体積固有抵抗値とZ方向の体積固有抵抗値ができるだけ等しく、かつ低い値であることが要求されている。このため、本出願人は先に樹脂にカーボンブラックと真球状導電性フィラーとを添加した導電性成形物および成形体を提案したが、この場合、導電特性を満足させようすると、導電性フィラーを大量に添加しなければならず、またそれにより配合物の流動性が低下して成形・加工しにくくなるという問題があった。また、これが原因となり、成形品の内部に空隙が生じ易くなり、その結果、圧縮応力の低下を招き、燃料電池の組立時にボルト等で締めつけて固定したりする際に破損し易いという問題があった。成形性、加工性を損なわず、組立性を低下させないようにしようとすると、導電性フィラーの添加を制限しなければならず、 $10^{-1} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下という導電特性が満足できなくなる場合が生じて、十分なものとはいえなかった。したがって、本発明の目的は、成形加工性を損なわずに導電特性を高めた導電性成形品を提供することで、これにより成形品内部の空隙を減らすことができ、燃料電池の組立時にも破損しにくいものを提供しようとするものである。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは上記課題の解決のため、導電性粒子の種類、形状、粒度分布、熱可塑性樹脂および熱硬化性樹脂の種類および成形方法、成形品としたときの空隙率などの関係をさらに検討した結果、成形性、加工性を損なわず、さらに燃料電池組立時に破損しにくい満足な導電性を有する導電性成形品とするには、熱可塑性樹脂または熱硬化性樹脂100重量部に、導電性フィラーとしてケッテンブラック50～100重量部と、1500℃以上で焼成された真球状黒鉛粒子150重量部以上を配合して得られた、空隙率が5%以下、好ましくは3%以下で、成形体のX-Y方向の体積固有抵抗値に対するZ方向の体積固有抵抗値の比の値が2以下の成形体にするのがよいことを見出し、本発明を完成した。なお、ここで空隙率とは下記（I）式より算出される値をいう。

耐酸性などの特性も必要となる。これらの要求特性を満足する熱可塑性樹脂としては、例えば、フッ素樹脂、ポリエーテルエーテルケトン樹脂、ポリエーテルイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリフェニレンサルファイド樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、ポリエーテルケト

ン樹脂、ポリオキシベンゾイルエステル樹脂、液晶ポリエステル樹脂などが、また熱硬化性樹脂としては、例えば、フェノール樹脂、ビスマレイミドトリアジン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ジアリルフタレート樹脂、ポリアミノビスマレイミド樹脂、芳香族ポリイミド樹脂等が、それぞれ挙げられる。他方、P E F C用のセパレータでは連続使用温度が最高 100~150°C程度であることから、この耐熱条件と上記と同様の要求特性を満たす樹脂の採用が必要となる。このような樹脂としては、上記の樹脂に加えて、さらに芳香族ポリエステル、ポリアセタール、ポリアミド、ポリアリレート、ポリアリルスルホン、ポリベンゾイミダゾール、ポリエーテルニトリル、ポリチオエーテルスルホン、ポリイミド、ポリアミノビスマレイミド、ポリケトン、ポリフェニレンエーテル、ポリスルホン等が挙げられる。

【0007】一方、本発明で用いられる導電性フィラーとしては、ケッテンブラックと1500°C以上で焼成された真球状黒鉛粒子とが用いられるが、ケッテンブラックと真球状黒鉛粒子との配合量が上記の範囲である限り、これ以外の導電性フィラーを併用してもさしつかえない。この導電性フィラーには体積固有抵抗値が $10^{-1} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下のものであることが望ましい。これよりも体積固有抵抗値が高いフィラーを添加しても低抵抗化に対する効果はあまり期待できず、また効果を出すためには大量の導電性フィラーの添加が必要となって、配合物の流動性が極端に低下して、最悪の場合には成形が不可能となったり、あるいは成形できたとしても成形品の内部に空隙を生じ易く（空隙率で5%を超える）なり、燃料電池の組立時にボルト等で締めつけて固定したりする際に破損し易くなってしまう。この要求特性を適えられる上記ケッテンブラックと真球状黒鉛粒子以外の導電性フィラーには、例えば、原油を原料とするオイルファーネスブラック、アセチレンを原料とするアセチレンブラック、金、銀、銅、ニッケルといった金属系粒子等が挙げられる。

【0008】ケッテンブラックの配合量は、得られる成形品の高充填性、導電特性および加工性・成形性等の点から、前記熱可塑性樹脂または熱硬化性樹脂 100重量部に対し50~100重量部の割合で使用される。これが50重量部未満の場合は成形品内に成形されるケッテンブラックの特徴である発達したストラクチャー構造が不十分となり、燃料電池用セパレータとして必要とされる導電性を得ようとすると、他の導電性フィラーを大量に添加しなければならず、その結果、前述したように配合物の流動性が極端に低下して、最悪の場合には成形が不可能となるか、あるいは成形できたとしても成形品内部に空隙を生じ易くなり、燃料電池の組立時にボルト等で締めつけて固定したりする際に破損し易くなってしまう。逆に、これが 100重量部を超えるときも、配合物の流動性が極端に低下して、最悪の場合には成形が不可能とな

るか、あるいは成形できたとしても成形品内部に空隙を生じ易くなり、燃料電池の組立時にボルト等で締めつけて固定したりする際に破損し易くなるので好ましくない。

【0009】次に、本発明で用いられるもう一方の導電性フィラーである1500°C以上で焼成された真球状黒鉛粒子について説明する。ここで「真球状」という意味は、粒子の形状を、1個の粒子の最も安定した状態で平面上に静止させ、この平面上への投影像を2つの平行線で挟み、その平行線の間隔が最小となるときの距離を、粒子の短軸径W、この2平行線に直角の方向の2つの平行線で粒子を挟むときの距離を、粒子の長軸径L、最大安定面に平行な面で挟むときの距離を、粒子の高さH、と定義したときに、W、L、Hの内のいずれか2つの比の値が0.67~1.5の範囲、好ましくはW=L=Hで、表面積が $\pi L^2$ で表わされるものである。また、この真球状黒鉛粒子としては1500°C以上、好ましくは2000°C以上で焼成されたものが用いられる。これが1500°C未満の温度で焼成されたものでは黒鉛化が十分に進んでいないため、真球状黒鉛粒子の抵抗値が十分に低くならず、燃料電池用セパレータとして要求される導電性を満足させることができない。

【0010】さらに、真球状黒鉛粒子の粒径としては0.1~200μmの範囲内のもの、とくには1~70μmの範囲内のものが好ましい。この粒径が0.1μm未満のものでは二次凝集が起こり易くなり、混練等の加工性を低下させ、また流動性も低下するため、成形品内部に空隙が残り易くなり、燃料電池の組立時にボルト等で締めつけて固定したりする際に破損し易くなる。他方、この粒径が200μmを超えるものでは、加工性や成形性には問題が生じないものの、成形品の充填率が上がりにくいことから、要求を満たすだけの導電性が得られない場合がある。なお、ここで用いられる真球状黒鉛粒子の粒度分布は、平均粒径が10~20μmで、上記した好ましい粒径の範囲内で正規分布に近い連続した分布をとっていることが、導電性と共に成形性、加工性、ひいては燃料電池の組立性と共に満足させるために好ましい。

【0011】真球状黒鉛粒子の配合量は前記熱可塑性樹脂または熱硬化性樹脂 100重量部に対し 150重量部以上、好ましくは 150~300重量部の範囲内とする必要がある。これが 150重量部未満のときは、必要とされる体積固有抵抗値を満足させるために、（段落番号0007で前述した）その他の導電性フィラーを添加することも考えられるが、全導電性粒子に対する真球状黒鉛粒子の比率が低下することで、成形体のX-Y方向の体積固有抵抗値に対するZ方向の体積固有抵抗値の比の値が大きくなり、燃料電池用セパレータとしての好ましい特性を維持できなくなるほか、配合物の流動性も低下するため、成形が不可能となったり、また成形できたとしても成形品内部に空隙が残り易くなり、燃料電池の組立時に

ボルト等で締めつけて固定したりする際に破損し易くなる場合がある。他方、真球状黒鉛粒子の配合量が300重量部を超えるときは、同様に成形品内部に空隙が残り易くなり、燃料電池の組立時にボルト等で締めつけて固定したりする際に破損し易くなることがあるので好ましくない。

【0012】以上の各成分からなる配合物からの燃料電池用セパレータの成形には、押出成形、射出成形、プレス成形、カレンダ成形等の各種の方法を採用することができる。また成形品の空隙率を減少させるために、減圧状態で成形したり、成形圧力を高めたり、成形助剤を添加したり、低下する導電性フィラーの粒度分布を調整したりすることもでき、これらを上記各成形方法と適宜組み合わせて行うことができる。

#### 【0013】

【実施例】以下、本発明の具体的な様子を実施例により説明する。

実施例1～4、比較例1：アクリルゴム RV-2520（日信化学工業社製、商品名）100重量部に、ケッテンブランクEC（ライオン社製、商品名）75重量部、真球状黒鉛粒子：ガラスボンP（大和田カーボン工業社製、商品名、平均粒径30μm、2000℃焼成品）と球状（真球状ではない）導電性粒子：ベルバールC-2000（鐘紡社製、商品名、平均粒径15μm、2000℃焼成品）とをそれぞれ表1に示す量（重量部）、滑剤：ステアリン酸F-3（川研ファインケミカル社製、商品名）1重量部、安定剤：ナウガード#445（米国ユニロイヤル社製、商品名）1重量部、加硫促進剤：スミファインBM（住友化学工業社製、商品名）2.4重量部および加硫剤C-13（信越化学工業社製、商品名）4.8重量部を添加し、それぞれの配合物を二本ロールで混練し、実施例1～4では分出ししたシートを温度150℃、圧力90kgf/cm<sup>2</sup>、時間10分の条件でプレスして100mm×100mm×5mmの大きさの成形品を得\*

\*た。得られた各成形品について下記の方法でX-Y方向およびZ方向の体積固有抵抗値と空隙率とを測定し、下記の方法によって評価したロール加工性の結果と共に表1に併記した。なお、真球状黒鉛粒子の配合量の少ない比較例1では、ロール加工性が悪くて分出しシートが得られなかったため、各特性値の測定もできなかった。

【0014】（体積固有抵抗値の測定）X-Y方向についてはプレス成形で得た成形品から80mm×20mm×5mmの大きさの試験片を作製し、日本ゴム協会標準規格 SRIS-2301に基づいて体積固有抵抗値の測定を行った。なお、電極は試験片に導電性樹脂材料：ドータイトFA-303（藤倉化成社製、商品名）を塗布・乾燥して作製した。Z方向についてはプレス成形で得た成形品から10mm×10mm×5mmの大きさの試験片を作製し、10mm×10mmの両面に導電性樹脂材料：ドータイトFA-303（前出）を塗布・乾燥して電極を作製し、上記と同様にして体積固有抵抗値の測定を行った。

（空隙率の測定）各配合による成形品の空隙率は、各配合物の計算により求めた理論比重値と、JIS K 7112のA法（水中置換法）により求めた実際のかさ比重値から、前記（1）式により求めた。

（ロール加工性の評価基準）

◎：加工性が非常によく、分出しシートが簡単に得られ、燃料電池用セパレータが得られる。

○：加工性がよく、分出しシートが得られ、燃料電池用セパレータが得られる。

△：加工性は多少低下するが、分出しシートは得られ、燃料電池用セパレータが得られる。

×：加工性が悪く、分出しシートが得られないため、燃料電池用セパレータの成形ができない。

#### 【0015】

##### 【表1】

	実施例				比較例 1
	1	2	3	4	
アクリルゴム：RV-2520	100	100	100	100	100
ケッテンブランクEC	75	75	75	75	75
真球状黒鉛粒子：ガラスボンP	300	250	200	150	100
導電性粒子：ベルバールC-2000	0	50	100	150	200
比 重（理 論 値）	1.421	1.447	1.473	1.500	1.529
〃（測 定 値）	1.354	1.403	1.433	1.465	—
空 隙 率（%）	4.73	3.02	2.71	2.35	—
体積固有抵抗値（X-Y方向） (Ω·cm)	0.097	0.056	0.048	0.042	—
比 (Z方向/X-Y方向)	0.079	0.077	0.074	0.079	—
ロール加工性	○	○	○	△	×

【0016】比較例2～6：実施例1における配合物中の真球状黒鉛粒子として、ガラスボンPに代えてユニベ

ックスGCP-30（ユニチカ社製、商品名、平均粒径30μm、1200℃焼成品）を用いたほかは全く同様にして試験

を行った。結果を表2に示す。これより焼成温度が1500°C未満の真球状黒鉛粒子を用いたのでは、燃料電池用セパレータとして要求される $10^{-1} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下の体積固有抵抗値が得られないことがわかった。なお、比較例6はさらに真球状黒鉛粒子の配合量が少ない場合で、ロール加\*

\*工性が悪くて分出しシートが得られず各特性値の測定もできなかった。

【0017】

【表2】

比 較 例	2	3	4	5	6
アクリルゴム： RV-2520	100	100	100	100	100
ケッテンブラックEC	75	75	75	75	75
真球状黒鉛粒子：ユニベックス	300	250	200	150	100
導電性粒子：ベルバールC-2000	0	50	100	150	200
比 重 (理 論 値)	1.446	1.468	1.491	1.514	1.538
〃 (測 定 値)	1.399	1.419	1.431	1.435	—
空 隙 率 (%)	3.27	3.36	4.01	5.24	—
体積固有抵抗値 (X-Y 方向) ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )	0.433	0.207	0.130	0.098	—
〃 (Z 〃)	0.627	0.315	0.218	0.182	—
比 (Z 方向/X-Y 方向)	1.45	1.52	1.68	1.87	—
ロ ー ル 加 工 性	○	○	○	△	×

【0018】実施例5：ポリフェニレンサルファイド：フォートロン0220A9（ポリプラスチック社製、商品名）100重量部に、ケッテンブラックEC（前出）75重量部、真球状導電性フィラー：ガラスボンP（前出）200重量部および球状導電性フィラー：ベルバールC-2000（前出）100重量部を添加し、これを加圧ニーダーで混練後、温度 290°C、圧力90kgf/cm<sup>2</sup>の条件でプレスして100mm×100mm×0.6mmの成形品を得た。この成形品にP A F C用セパレータとして必要な耐リン酸性、耐熱性、気体不透過性等について試験したところ、全く問題がなかった。

【0019】実施例6：上記実施例3に示した配合物について、加圧ニーダーで混練後、温度 290°C、圧力90kgf/cm<sup>2</sup>の条件でプレスして100mm×100mm×5mmの成形

20 品を得た。これについて実施例1と同様に体積固有抵抗値を測定したところ、X-Y 方向が 0.045Ω · cm、Z 方向が 0.081Ω · cm、比 (Z 方向/X-Y 方向) が 1.8 であり、空隙率は 3.0% であった。

【0020】実施例7～8、比較例7：アクリルゴム RV-2520（前出）、ケッテンブラックEC（前出）、真球状黒鉛粒子：ガラスボンP（前出）の平均粒径10μm 品および30μm 品、球状導電性粒子：ベルバールC-2000（前出）をそれぞれ表3に示す量（重量部）としたほかは実施例1と同様にして試験を行い、その結果を表3に併記した。これより真球状黒鉛粒子の平均粒径が

【0021】

【表3】

	実 施 例		比較例 7
	7	8	
アクリルゴム： RV-2520	100	100	100
ケッテンブラックEC	75	75	75
真球状黒鉛粒子：ガラスボンP (30μm 品) 〃 (10μm 品)	100	150	350
導電性粒子：ベルバールC-2000	100	50	0
100	100	0	0
比 重 (理 論 値)	1.473	1.473	—
〃 (測 定 値)	1.427	1.430	—
空 隙 率 (%)	3.12	2.92	5.13
体積固有抵抗値 (X-Y 方向) ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )	0.049	0.048	0.100
〃 (Z 〃)	0.078	0.081	0.120
比 (Z 方向/X-Y 方向)	1.58	1.68	1.2
ロ ー ル 加 工 性	△	○	—

なお、各実施例の配合を用いて成形した 100mm×100mm×5 の成形品で燃料電池を組み立てたところ破損は生じなかった。これに対し、比較例 7 の配合を用いて成形した 100mm×100mm×5 の成形品で同様の燃料電池を組み立てたところ破損を生じることがあった。

【0022】参考例：実施例 1 と同様にして 100mm×100mm×0.5mm のシート状成形品を得た後、型プレスして IC トレーを作製した。得られた IC トレーに IC を 10 個載置し、RH 30% の湿度下にステンレス板上で 10 回/分×20gf の筛い振動を与えたが IC のリークは皆無であった。

【0023】

【発明の効果】本発明の導電性成形品は、プレス成形、射出成形、押出成形、カレンダ成形等が可能で、成形時に冷却水、水素ガス、酸素ガスの経路を含めたセパレータとしても成形することができる。また、空隙率を 5% 以下にすることにより、導電性と衝撃強度、曲げ強度といった機械的性質とのバランスのとれた燃料電池用セパレータを得ることができる。なお、以上の説明では燃料電池用セパレータについて説明したが、本発明の成形品はコネクタ用導電材、押しボタンスイッチ用可動接点、IC 用帯電防止性トレー等の導電性ないし帯電防止性の機能が要求される各種部材、容器等に広く適用することができる。